

TRANSLATION

(12) PRELIMINARY PUBLISHED APPLICATION

(18) FEDERAL REPUBLIC

OF GERMANY

(10) DE 44 34 593 A 1

GERMAN
PATENT OFFICE

(51) Int. Cl.⁵:

C 25 D 13/10

C 23 C 22/83

C 23 C 22/07

B 05 D 7/14

B 05 D 3/10

C 09 D 5/44

C 09 D 5/12

C 09 7/12

// C09D 133/14,

163/00, 163/10,

175/12, 115/00, 17/00

(71) Applicant

Herberts, GmbH, 42285 Wuppertal, DE

(72) Inventor:

Blum, Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 42855 Remscheid,
DE; Huehhirt, Walter, Dipl.-Chem. Dr. 42857
Remscheid, DE; Kimpel, Matthias, Dipl.-Chem. Dr.,
58332 Schwelm, DE; Klein, Klausjoerg, Dipl.-Ing.,
42289 Wuppertal, DE

(74) Representatives:

Tuerk, Gille, Hrabal, Leifert,
40593 Duesseldorf

Test application has been filed according to § 44 of the Patent Law

(54) A process for the production of a corrosion-protective, well-adhering lacquer and the production items obtained thereby

(57) A non-polluting process for lacquering metallic substrates is described, by which the metallic substrate is subjected to a phosphate-pretreatment and subsequently to a passivation post-treatment, whereby the phosphatization is carried out with a phosphatization solution, which is free of nickel and/or whereby the passivation is carried out in the absence of hexavalent chromium. Electrophoretic immersion enamelling is carried out on the thus treated metal substrate, whereby an electrophoretic enamel is used, which contains bismuth in the form of an organic bismuth complex and/or a bismuth salt of an organic carboxylic acid.

Description

The invention concerns a process for coating metallic substrates as well as production items obtained thereby.

The pretreatment of metallic substrates for electrophoretically applied enamelling consists of a phosphatization and a passivating post-rinsing, if excellent corrosion protection and good substrate adhesion of the lacquer coating produced by electrophoretic deposition is desired. The electrophoretic enamel coating is then applied to the surface and is subsequently heat treated.

In automobile enamelling, it has been accepted, for example, that the cleaned shell of galvanized or non-galvanized steel are initially phosphatized and subsequently furnished with a passivating post-rinsing before a so-called dipping varnish (KTL) is applied as the base coat by cathodic precipitation (compare Glasurit-Handbuch der Lacke und Farben, pg. 454 ff, 11th edition, 1984, Curt R. Vincentz Verlag Hannover). The passivation step is thereby a necessary process component.

This fundamental process, described to date in this manner, has been continuously improved in the past years regarding the composition of the phosphatization- and passivation materials as well as regarding the KTL-material. For example, the phosphatization- and passivation materials have been further developed regarding their technological properties as well as under ecological points of view, as described by Horst Gehmecker in JOT, volume 5, 1992, pgs. 42 to 46.

For example, iron phosphatization, zinc phosphatization, low zinc phosphatization, tri-cation phosphatization, manganese-doped phosphatization, nickel-free phosphatization and the nitrite-free phosphatization have become known as phosphatization variants, supported by extensive patent literature. Phosphatization solutions with a content of nickel ions proved to be particularly advantageous. Commercial products for phosphatization are distributed, for example, by Henkel under the name Granodine®; for example, Granodine 950 as tri-cation system, Granodine 1990 as nitrite-free, tri-cation system or Granodine 2700 as nickel-free, tri-cation system.

Successes were achieved during the search for ecologically and less biologically harmful alternatives to the original chromate-containing passivation solutions still used

today, as for example verified by the patent literature. Examples for this are passivation solutions based upon zirconium fluoride or upon organic chemistry. Henkel, for example, distributes products for passivation under the name Deoxylyte®, such as Deoxylyte 41 as a chromate system, Deoxylyte 54 NC as a zirconium fluoride system or Deoxylyte 80 as a system based on organic chemistry.

According to today's state of technology, the best corrosion protection results are achieved by combining a nickel-containing phosphatization followed by chromate-containing passivation as preliminary treatment prior to the electrophoretic enamelling.

A great variety of electrophoretic enamels is known. They generally contain cross-linking catalysts, particularly in the form of heavy metal compounds. Particularly lead- or tin catalysts have been used. More recently, lead-free electrophoretic enamels have become known.

EP-A-0 138 193 describes the use of salts, especially of acetates, preferably of bivalent metals to improve the solubility of polymers. As metal, bismuth is mentioned among others. Improved lacquer properties are not described.

WO 93/24578 describes KTL-binding agents, which can be cross-linked by transesterification and/or transamidation and/or transurethanization and/or by reaction of terminal double bonds and which contain bismuth salts of aliphatic hydroxy carboxylic acids as ecologically harmless catalysts.

It is the task of the invention to define a process for the production of an electrophoretically enamelled metallic substrate, which ensures superior corrosion protection and excellent substrate adhesion, and by which the use of toxic components can to a great extent be avoided.

It became obvious that this task can surprisingly be solved by a process for enamelling metallic substrates by phosphatization treatment and electrophoretic enamelling which represents the subject of the invention and which is characterized

- in that the metallic substrate is subjected to a preliminary phosphatization treatment and subsequently to a passivation post-treatment, whereby the phosphatization is carried out with a phosphatization solution free of nickel

- and/or whereby the passivation is carried out in the absence of hexavalent chromium, and
- in that electrophoretic enamelling of the thus treated metal substrate is carried out, whereby an electrophoretic enamel is used which contains bismuth in the form of an organic bismuth complex and/or a bismuth salt of an organic carboxylic acid.

The invention furthermore concerns substrates produced according to the process of the invention.

As metallic substrates one can use parts from all standard metals, for example the metal parts customary in the automobile industry. Examples are components consisting of aluminum, magnesium or their alloys and particularly steel; for example non-galvanized or galvanized with pure zinc, zinc-nickel-alloy or zinc-iron-alloy. The different substrates can be present together on one work unit (mixed construction).

Likewise, pre-coated metal or plastic parts can be present on a work unit, which pass unchanged through the process according to the invention; that is, particularly no electrophoretic enamel is precipitated on the surface during the process according to the invention.

Already known phosphatization solutions may be used for the process according to the invention. For example, one can use such solution as described by Horst Gehmecker in JOT, volume 5, 1992, pgs. 42 to 46. These are, for example zinc-, manganese-, iron- and/or nickel-containing phosphatization materials. In the state of technology, phosphatization solutions with a content of nickel ions have proven particularly advantageous in industrial applications. However, within the scope of the invention it was found that the use of toxic nickel can be avoided, since it does not offer any advantages beyond the use of bismuth-containing electrophoretic enamels.

In the process according to the invention it is preferred to not only use a nickel-free, but preferably also copper-free phosphatization solution for the phosphatization.

The phosphatization layers can be applied in a standard manner, for example by a spray- or dipping process. A thin layer of phosphate crystals is precipitated from these

solutions onto the surface of the metal substrate. This layer shall be as dense and fine-grained as possible.

Then a post-treatment of the phosphatization layer is carried out. This can take place using standard known passivation materials and -methods.

Examples for known passivation materials are those initially mentioned regarding the state of technology. One thereby preferably uses materials freed of compounds of the hexavalent chromium. The post-treatment is particularly, preferably carried out with materials as described in the not yet published German patent application P 44 18 491.3. In order to carry out this post-treatment, phosphatized metal substrates are treated, after the phosphatization and prior to applying an organic coating, for example an electrophoretic enamel coating, with an aqueous solution, which contains 5 to 10 000 ppm of dissolved titanium, vanadium, molybdenum, silver, tin, antimony and/or one or several of the elements of the ordinal numbers 57 to 83 in the form of inorganic and/or organic compounds.

The treatment with the aqueous solution can, for example, be carried out by a spaying- or dipping process during a reaction time of, for example, between 1 and 120 seconds. In the case of complicated shaped metal substrates, such as automobile shells, a dipping process is preferred.

The process according to P 44 18 491.3 can be carried out without current; however, it is preferred if the phosphatized metal substrates are treated with the aqueous solution after the phosphatization and prior to applying the electrophoretic enamelling and are additionally wired as cathode during this treatment in a direct current system. In addition, this procedure leads to removal of interfering anions from the phosphate layer. One preferably works with direct voltage in the range from 3 to 100 V, preferably 5 to 50 V, whereby current densities of 0.1 to 10 A/m² are used, and whereby the current flow can be present during the entire dipping time or whereby the current only flows during a portion of the dipping time. The current intensity can thereby be kept constant during the current flow or the current intensity is varied.

As aqueous solutions, such solutions are used which contain 5 to 10 000 ppm, preferably above 10 and below 6000 ppm, of dissolved titanium, vanadium, molybdenum, silver, tin, antimony and/or elements of the ordinal numbers 57 to 83 in the

form of inorganic and/or organic compounds, calculated as element. They preferably contain titanium, vanadium, molybdenum, silver and/or elements of the ordinal numbers 57 to 83 with the exception of mercury, thallium and lead. Particularly preferably they contain the elements of the ordinal numbers 57 to 83, with the exception of mercury, thallium and lead, whereby bismuth is most preferred. The aqueous solution may contain 5 to 10 000 ppm, preferably between 10 and 6000 ppm of several of the above mentioned elements in a mixture or preferably only one of these elements in dissolved form.

The inorganic and/or organic compounds of the above mentioned elements dissolve well in water and exhibit sufficient water solubility in order to be able to be used as a source for maintaining a concentration of 5 to 10 000 ppm of the above mentioned elements in the aqueous solutions. In this case, the compounds used in the aqueous solutions are present as finely divided colloidal solution or dispersion and have a repository effect for the particular elements.

Suitable as inorganic or organic compounds are inorganic or organic complex compounds of titanium, vanadium, molybdenum, silver, tin, antimony and/or elements of the ordinal numbers 57 to 83. Acetyl acetone shall be mentioned as an example for a chelate-forming ligand. However, also other complex formers with one or several complex-forming groups are possible. Preferred inorganic or organic compoundss are, however, the corresponding salts of inorganic or preferably organic acids. Examples for salts of inorganic acids are chlorides, sulfates and nitrates. Mono- or polycarboxylic acids are, for example, used as organic acids, such as aromatic, araliphatic and aliphatic mono- or dicarboxylic acids. Preferred are the salts of monocarboxylic acids, such as benzoates, formiates, acetates, propionates, octoates, neodekanoates. The salts of hydroxycarboxylic acids and among them those of the aliphatic hydroxycarboxylic acids have proven to be particularly suitable. Examples for this are salicylates, 4-hydroxybenzoates, lactates, dimethylolpropionates.

Aqueous media, which contain 5 to 10 000 ppm, preferably between 10 and 6000 ppm, of dissolved bismuth are most preferred. Bismuth is thereby preferably used in the form of a salt of a mono- or polycarboxylic acid. Examples for suitable carboxylic acids, from which applicable bismuth salts are derived, are aromatic, araliphatic and aliphatic mono- or dicarboxylic acids. The bismuth salts of organic monocarboxylic acids are

preferred, particularly with more than two C-atoms, such as bismuth benzoate, -propionate, -octoate, -neodecanoate. Particularly preferred are the bismuth salts of hydroxycarboxylic acids. Examples are bismuth salicylate, -4-hydroxybenzoate, -lactate, -dimethylolpropionate.

According to the invention, the substrate can, for example, be dried after phosphatization and post-treatment and then be subjected to the subsequent electrophoretic enamelling.

In the process according to the invention, one can use already known electrophoretic enamels, which can be precipitated at the anode, or preferably electrophoretic enamels, which can be precipitated at the cathode, to which organic bismuth compounds are added. They are not subject to any limitation. They may contain the usual additives and catalysts. A preferred type of execution is, however, free of tin-, chromium- and/or lead compounds. Environmentally or biologically harmful metal compounds shall be avoided.

The electrophoretic enamels, which can be used in the process according to the invention, are aqueous coating agents with a solid material of, for example 10 – 20 weight-%. The latter consists of standard binding agents, which carry ionic substituents or substituents which can be converted into ionic groups as well as groups capable of chemical cross-linking and also possibly pigments and/or fillers and other additives. The ionic groups can be anionic groups or groups, which can be converted into anionic groups, for example –COOH-groups or cationic, basic groups or basic groups, which can be converted into cationic groups, for example amino-, ammonium-, for example quarternary ammonium-, phosphonium- and/or sulfonium groups. Preferred are binding agents with basic groups. Particularly preferred are nitrogen-containing basic groups, such as amino groups. These groups may be quarternized or they are converted into ionic groups, as commonly known to the expert, by a standard neutralization agent, for example an organic monocarboxylic acid, such as lactic acid, formic acid, acetic acid.

Examples for anodically precipitable electrophoretic enamel binding agents and lacquers (ATL) containing anionic groups, which can be used according to the invention, are described in DE-A-28 24 418. These are, for example, binding agents based upon polyesters, epoxy resin esters, poly(meth)acrylates, maleinate oils or polybutadiene oils

having a weight average of the molar mass of, for example, 300 – 10 000 and an acid number of 35 – 300 mg KOH/g. The binding agents carry –COOH, –SO₃H and/or –PO₃H₂-groups. After neutralization of at least one portion of the acidic groups, the resins can be transferred into the aqueous phase. The lacquers may also contain standard cross-linking agents, for example triazine resins, cross-linking agents, which contain transesterification- and/or transamidation-capable groups or blocked polyisocyanates:

However, cathodic electrophoretic enamels (KTL) based upon cationic and/or basic binding agents are preferred. Such basic resins are, for example primary, secondary and/or tertiary amino group-containing resins, the amine numbers of which lies, for example, at 20 to 250 mg KOH/g. The weight average of the molar mass (Mw) of the base resins preferably lies at 300 to 10 000. Examples for such base resins are aminoacrylate resins, amino epoxy resins, amino epoxy resins with terminal double bonds, amino epoxy resins with primary OH-groups, aminopolyurethane resins, amino group-containing polybutadiene resins or modified epoxy resin-carbon dioxide-amine-conversion products. These base resins can be self-vulcanizing or they are used in a mixture with known cross-linking agents. Examples of such cross-linking agents are aminoplastic resins, blocked polyisocyanates, cross-linking agents with terminal double bonds, polyepoxy resin compounds or cross-linking agents, which contain transesterification- and/or transamidation-capable groups.

Examples of base resins and cross-linking agents employed in cathodic dipping lacquer, which can be used according to the invention, are described in EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 209 857, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-0 333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US 3 922 253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE 33 24 211, EP-A-0 414 199, EP-A-0 476 514. These resins may be used alone or in a mixture.

The use of KTL-baths according to EP-A-0 414 199 and those based upon binding agents according to EP-A-0 234 395 proved to be particularly successful in the process according to the invention.

Within the scope of this invention, bismuth is used in the form of an organic bismuth complex or as a salt of an organic, possibly polymeric mono- or polycarboxylic acid. As an example of a chelate-forming ligand, we shall mention acetyl acetone.

However, other organic complex forming agents with one or several complex forming groups are also possible. Examples of suitable organic carboxylic acids, from which bismuth salts that can be used in the process according to the invention are derived, are aromatic, araliphatic and aliphatic mono-, di- or polycarboxylic acids. The bismuth salts of organic monocarboxylic acids, particularly with more than 2 C-atoms, such as bismuth benzoate, -propionate, -octoate, -neodecanoate, are preferred. Particularly preferred in the process according to the invention are the bismuth salts of hydroxycarboxylic acids. Examples are bismuth salicylate, bismuth-4-hydroxybenzoate, bismuth lactate, bismuth dimethylolpropionate. Particularly suitable are the bismuth salts of aliphatic hydroxycarboxylic acids and their polymeric reaction products. Organic bismuth salts can be incorporated particularly, preferably in cathodically precipitable electrophoretic enamels.

The quantity portion of the organic bismuth compound in the electrophoretic enamel, used according to the invention, is preferably 0.1 to 5 weight-%, particularly preferably 0.5 to 3.0 weight-%, calculated as bismuth and in reference to the binding agent solid material of the electrophoretic enamel bath. The organic bismuth compound can be present in the electrophoretic enamel, which can be used in the process according to the invention, dissolved in the aqueous or the disperse phase, finely distributed, for example in colloidal form, or as ground powder. It preferably has at least some proportional water solubility.

Process-technologically, the process of electrophoretic enamelling is generally coupled with an ultrafiltration process. Water-soluble components thereby pass from the electrophoretic enamel into the ultrafiltrate through a membrane. The process according to the invention can be carried out using organic bismuth compounds, which can pass through a membrane. However, one selects the organic bismuth compounds from among the previously described bismuth compounds such that only minimal membrane permeation exists at the pH-values prevailing in the electrophoretic enamel baths; that is, the ultrafiltrate in the process according to the invention is preferably, essentially free of bismuth compounds. Thus, a reduction of the bismuth content in the electrophoretic enamel bath can be avoided.

The incorporation of the above described organic bismuth compounds into the electrophoretic enamel can occur in different ways. For example, the organic bismuth compound can be added at elevated temperature prior to the addition of substantial amounts of water as the dilution agent of the neutralized binding agent solution and can subsequently be homogenized with stirring. In the case of binding agents neutralized by acids, one can add the organic bismuth compound, preferably organic bismuth salt, in portions, for example at 60 to 80°C and subsequently homogenize it with stirring, for example at 60 to 100°C, preferably at 60 to 70°C, for several hours, preferably 4 to 8 hours. When using hydroxycarboxylic acids, such as lactic acid or dimethylolepropionic acid as the neutralization agent for the binding agents, one can alternatively also work with the corresponding amounts of bismuth oxide or -hydroxide, whereby the corresponding bismuth salt is formed in-situ. The amount of acid, compared to the first mentioned process, is thereby advantageously adjusted by the portion necessary for the salt formation.

Furthermore, the incorporation of the organic bismuth compounds into the electrophoretic enamel is also possible, for example, as a component of standard pigment pastes. The organic bismuth compounds can also be added to the binding agent dispersion or the electrophoretic enamel at a later time, if they are water soluble and/or if they are dissolved in a solubilizer. However, one must pay attention that a uniform distribution exists in the electrophoretic enamel bath.

In addition to the base resins and possibly present cross-linking agents as well as the portion of inorganic bismuth compounds according to the invention, the electrophoretic enamel (ETL)-coating agent can also contain pigments, fillers and/or normal lacquer additives. Standard inorganic and/or organic pigments are considered as pigments. Examples are carbon black, titanium dioxide, iron oxide, kaolin, talc or silicon dioxide. It is also possible to use standard corrosion protection pigments. Examples of this are zinc phosphate, lead silicate or organic corrosion inhibitors. The type and amount of pigments depends upon the intended use of the coating agents. If clear coatings are to be obtained, no pigments or only transparent pigments are used, such as micronized titanium dioxide or silicon dioxide. If opaque coatings are to be applied, chromophore pigments are preferably present in the electrophoretic enamel bath.

The pigments can be dispersed into pigment pastes, for example using known paste resins. Such resins are known to the specialist. Examples of paste resins used in KTL-baths are described in EP-A-0 183 025 and in EP-A-0 469 497.

Standard additives for ETL-coating agents are possible as additives. Examples are surface-active agents, neutralization agents, leveling agents, catalysts, antifoam additives as well as standard solvents used in coating agents.

In the process according to the invention, the metallic substrate is purified and then subjected to a preferably nickel-free and particularly preferable nickel- and copper-free phosphatization treatment. The subsequent post-treatment preferably avoids the use of materials which contain compounds of hexavalent chromium. Such phosphatized and post-treated sheet metals for test purposes are commercially available and are distributed, for example, by Chemetall.

The phosphatized and post-treated substrate can then be dried, or it is subjected directly to the electrophoretic enamelling. After the coating with the bismuth-containing electrophoretic enamel, the coating is cross-linked by baking. When using the enamelling, applied as primary coat, according to the invention one can apply subsequent layers.

According to the process of the invention, one obtains a lacquer coating with excellent adhesion to the substrate and superior corrosion protection. The process according to the invention offers the advantage of avoiding the use of toxic metal compounds. With the processes to date it was customary and necessary to carry out the phosphatization in the presence of nickel compounds in order to achieve maximum corrosion protection characteristics and to carry out the post-treatment possibly in the presence of chromium(VI)-compounds. As a result of the process procedure according to the invention one can avoid the use of nickel-compounds in the phosphatization agent, whereby the post-treatment can be carried out in the presence of chromium(VI) or also preferably in the absence of chromium(VI). On the other hand, it is also possible, according to the invention, to reduce only the chromium(VI)-content, whereby, for example, the phosphatization is carried out in the presence of nickel compounds, the post-treatment, however, is carried out in the absence of chromium(VI)-compounds. This affords the possibility that, according to the invention, phosphatization agents, post-

treatment agents as well as the electrophoretic enamel are free of environmentally harmful metal compounds, such as chromium(VI)-, lead-, nickel- or copper compounds.

Example 1

(The production of organic bismuth salts)

De-ionized water and acid are prepared and heated to 70°C. Commercial bismuth oxide (Bi_2O_3) is added by portions with stirring. After another 6 hours of stirring at 70°C, the preparation is cooled to approximately 20°C and left standing for 12 hours without stirring. Then the precipitate is filtered off, washed with a small amount of water and ethanol and dried at a temperature of 40 - 60°C.

The following salts are produced using the stated quantity portions.

Bismuth lactate:	466 parts (1 mol) bismuth oxide + 901 parts (7 mol) lactic acid 70% in water
Bismuthdimethylolpropionate:	466 parts (1 mol) bismuth oxide + 938 parts (7 mol) dimethylolpropionic acid + 2154 parts water

Example 2

(The production of a bismuth-containing electrophoretic enamel)

- a) 570 g of an epoxy resin based upon bisphenol A (epoxy resin equivalent 190) and 317 g of methoxypropanol are heated to 60°C, mixed within 2 hours with a mixture consisting of 116 g of ethylhexylamine and 163 g of a polymeric amine (see below) and reacted to an MEQ-value of 2.06. Then 1330 g of a 75-% solution of a bisphenol A-epoxy resin (epoxy resin equivalent 475) in methoxypropanol are added. Subsequently, a solution of 189 g of diethanolamine in 176 g of methoxypropanol is added at 60°C within an hour and the reaction is conducted up to an MEQ-value of 1.57. After additionally adding a solution of 78 g of diethylaminopropylamine in 54 g of methoxypropanol within an hour at 60°C, one reacts up to an MEQ-value of 1.46.

The temperature is increased to 90°C and subsequently, within another hour, to 120°C. Upon reaching a viscosity (GARDNER-HOLD; 6 g resin + 4 g of methoxypropanol) of I – J, one dilutes with methoxypropanol to a solid material content of 65 weight-%. The product has an amine number of 117 mg KOH/g and a hydroxyl number of 323 mg KOH/g, always in reference to the solid material.

The polymeric amine is produced by reaction of 1 mol diethylenetriamine with 3.1 mol 2-ethylhexylglycidylether and 0.5 mol of a bisphenol A-epoxy resin (epoxy resin equivalent 190) in 80-% methoxypropanol-solution. The product exhibits a viscosity (DIN 53 211/20°C; 100 g resin + 30 g methoxypropanol) of 60 to 80 seconds.

- b) 134 g of trimethylolpropane are mixed with 160 g of malonic acid diethylester and heated until distillation begin (approximately 140 - 150°C). At increasing temperature (up to 180°C), 46 g of ethanol are distilled. Once the reaction is finished, one dilutes with 128 g of diethyleneglycoldimethylether and cools to 60°C. Then 264 g of a reaction product consisting of 1 mol toluylenediisocyanate and 1 mol of ethyleneglycolmonoethylether are added over a period of 4 hours and reacted at 60°C to an NCO-content below 0.02 milli equivalents per g of sample.

The obtained product has a solid material content of 80 ± 2 weight-% (30 minutes, 120°C), a viscosity according to GARDNER-HOLD (10 g product + 2 g of diethyleneglycoldimethylether) of K and a refractive index n_{20/d} of 1.4960.

- c) The products obtained under a) and b) are mixed at a ratio of 70 : 30 (in reference to the solid material content). Then lactic acid is added, whereby the amount necessary for achieving total water solubility was ascertained in preliminary experiments. One heats to 70°C and bismuthdimethylolpropionate is added in portions with stirring over a period of 2 hours in such amounts that 1.5 weight-% bismuth, in reference to the solid material content, are present in the preparation. One subsequently stirs for another 6 hours at 60 - 70°C and finally one dilutes with methoxypropanol to a solid material content of 65 weight-%.
- d) According to the formulation of 100 parts binding agent, 39.5 parts titaniumdioxide and 0.5 parts carbon black, a cathodically precipitable electrophoretic enamel with 18 weight-% solid material content is produced in a standard manner.

Example 3
(The production of KTL-dispersions)

- a) 832 parts of the monocarbonate of an epoxy resin based upon bisphenol A (commercial product Epicote 828) are mixed with 830 parts of a commercially available polycaprolactonpolyol (commercial product CAPA 205) and 712 parts of diglycoldimethylether and reacts the mixture with approximately 0.3 % BF_3 -etherat at 70 to 140°C until an epoxy resin number of 0 is reached. To this product (solids 70 %, 2 equivalents carbonate) one adds 307 parts of a reaction product consisting of 174 parts toluylene diisocyanate (2 equivalents NCO) with 137 parts 2-ethylhexanol at 40 to 80°C in the presence of 0.3 % Zn-acetylacetone as the catalyst and adding 0.3 % benzyltrimethyl ammonium hydroxide (Triton B) with an NCO-content of approximately 12.8 %. The reaction is continued up to an NCO-value of approximately 0 and one then adjusts to approximately 70 % solids with diglycoldimethylether.
- b) 618 parts of a reaction product consisting of 348 parts toluylene diisocyanate (80 % 2,4-isomer; 20 % 2,6-isomer) with 274 parts 2-ethylhexanol as the catalyst having a residual NCO-content of 12.8 % are slowly added to 1759 parts of a bicarbonate of an epoxy resin based upon bisphenol A (commercial product Epicote 1001®) at 60 to 80°C by catalysis of 0.3 % of a non-ionic emulsifier (Triton B®). The reaction is continued until an NCO-value of approximately 0 is achieved. The product has a solid material content of 70 %. 622 parts of the reaction product consisting of 137 parts 2-ethylhexanol with 174 parts toluylene diisocyanate are added under benzyltrimethyl ammonium hydroxide-catalysis (0.3 %) to 860 parts of bishexamethylene triamine dissolved in 2315 parts of methoxypropanol at a temperature of 20 to 40°C (NCO-content of approximately 12.8 %) and the reaction is continued until an NCO-content of approximately 0 is reached. Then 4737 parts of the reaction product b) and 3246 parts of the reaction product a (each case in 70 % diglycoldimethylether) are added and reacted at 60 to 90°C. The reaction is terminated at an amine number of

approximatley 32 mg KOH/g. The forming product is distilled under vacuum to a solids content of approximately 85 %.

c1) One neutralizes it with 30 mmol of formic acid/100 g of resin. One subsequently heats the mixture to 70°C and bismuth lactate is added in portions with stirring over a period of two hours in such an amount that 1.5 weight-% of bismuth, in reference to the solid material content, are present in the preparation. One then stirs another 6 hours at 60 to 70°C. After cooling, one adds de-ionized water to a dispersion having a solid material content of 40 weight-%.

c2) c1) is repeated with the difference that, after the addition of formic acid, no heating takes place and no bismuth salt is added.

The production of pigment pastes

Example 4

15 parts acetic acid (50 %), 30 parts of a commercial wetting agent (50 %) and 374 parts of de-ionized water are added under a high-speed stirring apparatus to 223 parts of the paste resin according to EP-A-0 469 497 A1 example 1 (55 %).

5 parts carbon black, 5 parts pyrogenic silicic acid, 25 parts of dibutyl tin oxide powder, 38 parts of lead silicate and 560 parts titanium dioxide are added to the above mixture. One adjusts to a solid material content of approximately 50 % with de-ionized water and comminutes on a pearl mill. A stable pigment paste forms.

Example 5

Example 4 is repeated without the addition of lead silicate.

Example 6

Example 5 is repeated without the addition of dibutyl tin oxide.

Example 7
(The production of a bismuth-containing KTL)

4.5 parts of formic acid (50 %) and 1760 parts of de-ionized water are added to 815.5 parts of the dispersion from example 3 c1). 420 parts of pigment paste according to example 6 are added with vigorous stirring.

Example 8
(The production of a lead- and tin-containing KTL)

4.5 parts of formic acid (50 %) and 1760 parts of de-ionized water are added to 815.5 parts of the dispersion from example 3 c2). 420 parts of pigment paste according to example 4 are added with vigorous stirring.

Example 9
(The production of a tin-containing KTL)

Example 8 is repeated with the difference that 420 parts of the pigment paste from example 5 are used.

Example 10
(The production of a lead- and tin-containing KTL)

A pigmented cataphoresis lacquer having a solid material content of 18 weight-% is produced according to EP-A-0 414 199 A2, Table 3, binding agent combination 2.

Example 11
(The production of a tin-containing KTL)

Example 10 is repeated without the addition of basic lead silicate. The cataphoresis lacquer thereby contains 0.5 parts of carbon black, 35.5 parts of titanium dioxide, 5 parts of hexylglycol, each in reference to solid resin.

Example 12
(The production of bismuth-containing KTL)

Example 11 is repeated with the difference that one heats to 70°C prior to the addition of the pigments and dilution with de-ionized water to a solid material content of 18 weight-% and bismuth lactate is added in portions with stirring within two hours in such an amount that 1.5 weight-% bismuth, in reference to the solid content, are present in the preparation.

The enamels from examples 2 and 7 to 12 are applied in 20 µm dry layer thickness onto steel sheets (ST 1405), which are electrolytically galvanized on one side, and each one of which is pretreated differently (so-called "Bonder"-sheet metals, which are distributed by Chemetall for test purposes, compare the listing below) and are baked for 10 minutes at 175°C (object temperature). After pasting half of the side of the non-galvanized side, a commercial filler is sprayed onto both sides in a dry layer thickness of 35 µm and baked for 15 minutes at 165°C (object temperature). Then a single-layer opaque lacquer, suitable for automobile series enamelling, is applied by spraying on both sides at a dry layer thickness of 40 µm and is baked for 30 minutes at 130°C (object temperature). Then the bonding tape is removed.

List of the different pretreatments

- A Bonder® 26/60/OC (nickel-containing tri-cation spray phosphatization, chromic acid passivated)
- B Bonder® 26/D6800/OC (nickel-containing tri-cation spray phosphatization, passivated with zirconium fluoride),
- C Bonder® 2640/60/OC (nickel-free tri-cation spray phosphatization, chromic acid passivated)
- D Bonder® 2640/D6800/OC (nickel-free tri-cation spray phosphatization, passivated with zirconium fluoride).

Tests which were carried out

1. Test of the corrosion protection according to VDA-guidelines 621-415 on the non-galvanized side, test time 10 cycles. Statement of the sub-migration according to DIN 53 167 in mm (compare Table 1)
2. Test of the adhesion on the series construction on the galvanized side according to DIN 53 151 prior to and after stress with 240 hours of constant atmospheric exposure according to DIN 50 017 (compare Table 2).

Table 1
Corrosion-protection test, date given in mm

	A	B	C	D
Lacquer example				
2	1,3	1,3	1,3	1,3
7	1,2	1,2	1,2	1,2
8	1,3	1,3	1,3	1,5
9	1,2	1,3	1,2	1,8
10	1,1	1,1	1,1	1,4
11	1,4	1,4	1,4	1,7
12	1,1	1,3	1,2	1,2

Table 2
Test of the adhesion by grid cut (??) prior (v) and after (n) stress in a constant atmosphere

	A	A	B	B	C	C	D	D
	v	n	v	n	v	n	v	n
Lacquer example								
2	1	1	1	1	1	1	1	1
7	1	1	1	1	1	1	1	1
8	1	1	1	1	1	1	1	2
9	1	1	1	1	1	1	1	2
10	1	1	1	1	1	1	1	2
11	1	1	1	1	1	1	1	2
12	1	1	1	1	1	1	1	1

A comparison of examples 2, 7 and 12 (in each case the experiments B, C and D), carried out according to the process of the invention, shows that with the method according to the invention, which includes a nickel-free phosphatization and/or a chromium-VI-free passivation and the application of bismuth-containing electrophoretic enamels, one obtains the same good results, as those which were achieved to date with nickel and chromium-(VI)-containing materials.

Patent Claims

1. A process for lacquering metallic substrates by phosphatization treatment and electrophoretic enamelling, **characterized in that,**
 - the metallic substrate is subjected to a phosphatization pre-treatment and subsequently to a phosphatization post-treatment, whereby the phosphatization is carried out with a phosphatization solution, which is free of nickel and/or whereby the passivation is carried out in the absence of hexavalent chromium, and
 - an electrophoretic enamelling is carried out on the thus treated metal substrate, whereby an electrophoretic enamel is used, which contains bismuth in the form of an organic bismuth complex and/or a bismuth salt of an organic carboxylic acid.
2. A process according to claim 1, characterized in that one works with a phosphatization solution, which is free of nickel, and the passivation is carried out in the absence of hexavalent chromium.
3. A process according to claims 1 or 2, characterized in that the phosphatization is carried out with a zinc-, manganese- and/or iron-containing phosphatization solution.
4. A process according to one of the previous claims, characterized in that the passivation is carried out with an aqueous solution, which contains 5 to 10 000 ppm of dissolved titanium, vanadium, molybdenum, silver, tin, antimony and/or one or several of the elements of the ordinal numbers 57 to 83 in the form of inorganic and/or organic compounds.

5. A process according to one of the previous claims, characterized in that one uses an electrophoretic enamel, which contains the bismuth complex and/or the bismuth salt in an amount of 0.1 – 5 weight-%, calculated as bismuth and in reference to the binding agent solid material in the electrophoretic enamel.
6. A process according to one of the previous claims, characterized in that one works with an electrophoretic enamel, which contains one or several bismuth salts of organic monocarboxylic acids, polycarboxylic acids and/or hydroxycarboxylic acids.
7. A process according to one of the previous claims, characterized in that one carried out the electrophoretic enamelling with a cathodic electrophoretic enamel based upon self-crosslinking or external-crosslinking binding agents with primary, secondary and/or tertiary amino groups, corresponding to an amine number of 20 to 250 mg KOH/g and an average weight of the molar mass (Mw) of 300 to 10 000, the amino groups of which are present at least partially quaternized and/or neutralized.
8. A process according to one of the previous claims, characterized in that it is used for enamelling automobile shells and their parts.
9. A process according to one of the previous claims, characterized in that it is used for priming automobile shells and their parts within a multi-layer lacquering.
10. A process according to one of the previous claims, characterized in that it is used for lacquering of metal substrates, which are constructed of different metals.
11. Metal substrates in the form of metallic items, which were treated according to the process of one of the claims 1 to 10.

James E. Alexander

March 21, 2002



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑰ Offenlegungsschrift
⑩ DE 44 34 593 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 25 D 13/10

C 23 C 22/83
C 23 C 22/07
B 05 D 7/14
B 05 D 3/10
C 09 D 5/44
C 09 D 5/12
C 09 D 7/12
// C09D 133/14,
163/00,163/10,
175/12,115/00,17/00

⑯ Anmelder:
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

⑯ Vertreter:
Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

⑯ Erfinder:
Blum, Joachim, Dipl.-Chem. Dr., 42855 Remscheid,
DE; Kühhirt, Walter, Dipl.-Chem. Dr., 42857
Remscheid, DE; Kimpel, Matthias, Dipl.-Chem. Dr.,
58332 Schwelm, DE; Klein, Klausjörg, Dipl.-Ing.,
42289 Wuppertal, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑯ Verfahren zur Herstellung einer korrosionsschützenden, gut haftenden Lackierung und die dabei erhaltenen Werkstücke
- ⑯ Beschrieben wird ein umweltfreundliches Verfahren zur Lackierung von metallischen Substraten bei dem man das metallische Substrat einer Phosphatierungs-Vorbehandlung und anschließend einer Passivierungs-Nachbehandlung unterzieht, wobei man die Phosphatierung mit einer Phosphatierungslösung, die frei von Nickel ist und/oder wobei man die Passivierung in Abwesenheit von sechswertigem Chrom durchführt. An dem so behandelten Metallsubstrat wird eine elektrophoretische Tauchlackierung durchgeführt, wobei man einen Elektrotauchlack verwendet, der Wismut in Form eines organischen Wismutkomplexes und/oder eines Wismutsalzes einer organischen Carbonsäure enthält.

DE 44 34 593 A 1

DE 44 34 593 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von metallischen Substraten sowie die dabei erhaltenen Werkstücke.

5 Die Vorbehandlung metallischer Substrate für eine elektrophoretisch zu applizierende Tauchlackierung besteht, wenn ein hervorragender Korrosionsschutz erwünscht ist und eine gute Substrathaftung der durch elektrophoretische Abscheidung erzeugten Lackschicht erreicht werden soll, aus einer Phosphatierung und einer passivierenden Nachspülung. Auf diese Oberfläche wird dann der Elektrotauchlacküberzug appliziert und eingearbeitet.

10 In der Automobilserienlackierung hat es sich beispielsweise durchgesetzt, daß die gereinigten Rohkarosse aus verzinktem oder unverzinktem Stahl zunächst phosphatiert und anschließend mit einer passivierenden Nachspülung versehen werden, bevor durch kathodische Abscheidung ein sogenannter kathodischer Tauchlack (KTL) als Grundierungsschicht aufgebracht wird (vgl. Glasurit-Handbuch der Lacke und Farben, S. 454 ff, 11. Auflage, 1984, Curt R. Vincentz Verlag Hannover). Dabei ist der Passivierungsschritt ein notwendiger Verfahrensbestandteil.

15 Dieses bis heute so betriebene, prinzipielle Verfahren ist in den vergangenen Jahren sowohl hinsichtlich der Zusammensetzung von Phosphatierungs- und Passivierungsmaterialien als auch des KTL-Materials ständig verbessert worden. Beispielsweise sind Phosphatierungs- und Passivierungsmaterialien hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften sowie auch unter ökologischen Gesichtspunkten weiterentwickelt worden, wie Horst Gehmecker in JOT, Heft 5, 1992, S. 42 bis 46 beschreibt.

20 Als Phosphatierungsvarianten sind beispielsweise die Eisenphosphatierung, Zinkphosphatierung, Niedrig-zinkphosphatierung, Trikationphosphatierung, mangandotierte Phosphatierung,nickelfreie Phosphatierung und die nitritfreie Phosphatierung bekannt geworden, wie die umfangreiche Patentliteratur belegt. Dabei haben sich Phosphatierungslösungen mit einem Gehalt an Nickelionen als besonders vorteilhaft erwiesen. Handelsprodukte für die Phosphatierung werden beispielsweise von der Firma Henkel unter dem Namen Granodine® vertrieben, z. B. Granodine 950 als Trikationssystem, Granodine 1990 als nitritfreies Trikationssystem oder Granodine 2700 als nickelfreies Trikationssystem.

25 Bei der Suche nach ökologisch und gesundheitlich unbedenklicheren Alternativen zu den ursprünglichen und auch heute noch gebräuchlichen Chromathaltigen Passivierungslösungen wurden Erfolge erzielt, wie z. B. die Patentliteratur beweist. Beispiele dafür sind Passivierungslösungen auf Zirkonfluorid- oder organischer Basis. So vertreibt beispielsweise die Firma Henkel Produkte für die Passivierung unter dem Namen Deoxylyte®, z. B. Deoxylyte 41 als Chromatsystem, Deoxylyte 54 NC als Zirkonfluoridsystem oder Deoxylyte 80 als System auf organischer Basis.

30 Beste Korrosionsschutzergebnisse werden nach heutigem Stand der Technik erhalten durch Kombination einer nickelhaltigen Phosphatierung gefolgt von einer chromathaltigen Passivierung als Vorbehandlung vor der Elektrotauchlackierung.

35 Elektrotauchlacke sind in großer Vielfalt bekannt. Sie enthalten im allgemeinen Vernetzungskatalysatoren, besonders in Form von Schwermetallverbindungen. In der Praxis haben insbesondere Blei- oder Zinnkatalysatoren Gebrauch gefunden. In neuerer Zeit sind auch bleifreie Elektrotauchlacke bekannt geworden.

40 In der EP-A-0 138 193 wird die Verwendung von Salzen, speziell der Acetate, vorzugsweise zweiwertiger Metalle zur Verbesserung der Löslichkeit von Polymeren beschrieben. Als Metall wird unter anderem Wismut erwähnt. Verbesserte Lackfilmegenschaften werden nicht beschrieben.

45 Die WO 93/24578 beschreibt durch Umlesterung und/oder Ummidierung und/oder Umurethanisierung und/oder durch Reaktion endständiger Doppelbindungen vernetzbare KTL-Bindemittel, die Wismutsalze von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren als ökologisch unbedenkliche Katalysatoren enthalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines elektrophoretisch lackierten metallischen Substrats bereitzustellen, das einen hervorragenden Korrosionsschutz und eine ausgezeichnete Substrathaftung gewährleistet, und bei dem der Einsatz toxischer Bestandteile weitgehend vermieden werden kann.

50 Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe überraschenderweise durch ein Verfahren zur Lackierung von metallischen Substraten durch Phosphatierungsbehandlung und elektrophoretische Tauchlackierung gelöst werden kann, das einen Gegenstand der Erfindung darstellt und das dadurch gekennzeichnet ist,

55 — daß man das metallische Substrat einer Phosphatierungs-Vorbehandlung und anschließend einer Passivierungs-Nachbehandlung unterzieht, wobei man die Phosphatierung mit einer Phosphatierungslösung, die frei von Nickel ist und/oder wobei man die Passivierung in Abwesenheit von sechswertigem Chrom durchführt, und

60 — daß man eine elektrophoretische Tauchlackierung des so behandelten Metallsubstrats durchführt, wobei man einen Elektrotauchlack verwendet, der Wismut in Form eines organischen Wismutkomplexes und/oder eines Wismutsalzes einer organischen Carbonsäure enthält.

65 Ferner betrifft die Erfindung die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Substrate.

Als metallische Substrate können Teile aus sämtlichen üblichen Metallen, beispielsweise die in der Automobilindustrie üblichen Metallteile eingesetzt werden. Beispiele sind wie Bauteile aus Aluminium, Magnesium oder deren Legierungen und insbesondere Stahl, z. B. unverzinkt oder mit Reinzink, Zink-Nickel-Legierung oder Zink-Eisen-Legierung verzinkt. Die verschiedenen Substrate können gemeinschaftlich an einem Werkstück vorhanden sein (Gemischbauweise).

Ebenso können bereits vorbeschichtete Metallteile oder Kunststoffteile an dem Werkstück vorhanden sein, die das erfundungsgemäße Verfahren unverändert durchlaufen, d. h. auf deren Oberfläche während des erfin-

dungsgemäßen Verfahrens insbesondere keine Elektrotauchlackschicht abgeschieden wird.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können an sich bekannte Phosphatierungslösungen eingesetzt werden. Es können beispielsweise solche verwendet werden, wie sie Horst Gehmecker in JOT, Heft 5, 1992, S. 42 bis 46 beschreibt. Es handelt sich beispielsweise um Zink-, Mangan-, Eisen- und/oder Nickel-haltige Phosphatierungsmaterialien. Im Stand der Technik haben sich in der industriellen Praxis Phosphatierungslösungen mit einem Gehalt an Nickelionen als besonders vorteilhaft erwiesen. Im Rahmen der Erfindung hat es sich jedoch gezeigt, daß der Einsatz von toxischem Nickel vermieden werden kann, da er keine über die Verwendung der Wismut enthaltenden Elektrotauchlacke hinausgehenden Vorteile bringt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es bevorzugt zur Phosphatierung eine nicht nurnickelfreie, sondern bevorzugt auch kupferfreie Phosphatierungslösung zu verwenden.

Die Phosphatierungsschichten können in üblicher Weise, z. B. im Spritz- oder im Tauchverfahren aufgebracht werden. Aus diesen Lösungen wird auf der Oberfläche des Metallsubstrats eine dünne Schicht an Phosphatkristallen abgeschieden. Diese soll möglichst dicht und feinkörnig sein.

Anschließend erfolgt eine Nachbehandlung der Phosphatierungsschicht. Dies kann unter Verwendung üblicher bekannter Passivierungsmaterialien und -methoden erfolgen.

Beispiele für bekannte Passivierungsmaterialien sind die eingangs zum Stand der Technik erwähnten. Bevorzugt werden dabei die von Verbindungen des sechswertigen Chroms freien Materialien verwendet. Besonders bevorzugt wird die Nachbehandlung mit Materialien durchgeführt, wie in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 44 18 4913 beschrieben. Zur Durchführung dieser Nachbehandlung werden phosphatierte Metallsubstrate nach der Phosphatierung und vor Aufbringung eines organischen Überzugs, z. B. eines Elektrotauchlacküberzugs mit einer wäßrigen Lösung behandelt, die 5 bis 10 000 ppm gelöstes Titan, Vanadin, Molybdän, Silber, Zinn, Antimon und/oder eines oder mehrerer der Elemente der Ordnungszahlen 57 bis 83 in Form anorganischer und/oder organischer Verbindungen enthält.

Die Behandlung mit der wäßrigen Lösung kann beispielsweise im Spritz- oder im Tauchverfahren bei einer Einwirkdauer von beispielsweise zwischen 1 und 120 Sekunden durchgeführt werden. Im Fall kompliziert geformter Metallsubstrate, wie z. B. Automobilkarossen, ist das Tauchverfahren bevorzugt.

Das Verfahren gemäß P 44 18 4913 kann stromlos durchgeführt werden, bevorzugt ist es jedoch, daß die phosphatierten Metallsubstrate nach der Phosphatierung und vor Aufbringung des Elektrotauchlacküberzugs mit der wäßrigen Lösung behandelt werden und während dieser Behandlung zusätzlich als Kathode in einem Gleichstromkreis geschaltet sind. Diese Verfahrensweise führt zusätzlich zu einer Entfernung störender Anionen aus der Phosphatschicht. Bevorzugt wird mit einer Gleichspannung im Bereich von 3 bis 100 V, bevorzugt 5 bis 50 V, gearbeitet, wobei Stromdichten von 0,1 bis 10 A/m² zum Einsatz kommen, wobei der Stromfluß während der gesamten Eintauchdauer bestehen kann oder der Strom nur während eines Teils der Eintauchdauer fließt. Dabei kann die Stromstärke während des Stromflusses konstant gehalten werden oder die Stromstärke wird variiert.

Als wäßrige Lösungen dienen solche, die 5 bis 10 000 ppm, bevorzugt über 10 und unter 6000 ppm, gelöstes Titan, Vanadin, Molybdän, Silber, Zinn, Antimon und/oder Elemente der Ordnungszahlen 57 bis 83 in Form anorganischer und/oder organischer Verbindungen enthalten, berechnet als Element. Bevorzugt enthalten sie Titan, Vanadin, Molybdän, Silber und/oder Elemente der Ordnungszahlen 57 bis 83 mit Ausnahme von Quecksilber, Thallium und Blei. Besonders bevorzugt sind die Elemente der Ordnungszahlen 57 bis 83 enthalten mit Ausnahme von Quecksilber, Thallium und Blei, wobei Wismut am meisten bevorzugt ist. Die wäßrigen Lösungen können 5 bis 10 000 ppm, bevorzugt zwischen 10 und 6000 ppm mehrerer der vorstehend genannten Elemente im Gemisch oder bevorzugt nur eines dieser Elemente in gelöster Form enthalten.

Die anorganischen und/oder organischen Verbindungen der vorstehend genannten Elemente sind gut wasserlöslich oder sie besitzen eine ausreichende Wasserlöslichkeit, um als Quelle zur Aufrechterhaltung einer Konzentration von 5 bis 10 000 ppm der vorstehend genannten Elemente in den wäßrigen Lösungen eingesetzt werden zu können. In diesem Fall liegen die in den wäßrigen Lösungen eingesetzten Verbindungen als feinverteilte kolloidale Lösung oder Dispersion vor und besitzen eine Depotwirkung für die entsprechenden Elemente.

Als anorganische oder organische Verbindungen sind anorganische oder organische Komplexverbindungen von Titan, Vanadin, Molybdän, Silber, Zinn, Antimon und/oder Elementen der Ordnungszahlen 57 bis 83 geeignet. Als Beispiel für einen chelatbildenden Liganden sei Acetylaceton genannt. Es sind jedoch auch andere Komplexbildner mit einer oder mehreren komplexbildenden Gruppe möglich. Bevorzugte anorganische oder organische Verbindungen sind jedoch die entsprechenden Salze anorganischer oder bevorzugt organischer Säuren. Beispiele für Salze anorganischer Säuren sind Chloride, Sulfate und Nitrate. Als organische Säuren dienen beispielsweise Mono- oder Polycarbonsäuren, wie z. B. aromatische, araliphatische und aliphatische Mono- oder Dicarbonsäuren. Bevorzugt sind die Salze von Monocarbonsäuren, wie beispielsweise die Benzoate, Formate, Acetate, Propionate, Octoate, Neodecanoate. Als besonders geeignet haben sich die Salze von Hydroxycarbonsäuren und darunter die der aliphatischen Hydroxycarbonsäuren erwiesen. Beispiele hierfür sind die Salicylate, 4-Hydroxybenzoate, Lactate, Dimethylolpropionate.

Wäßrige Medien, die 5 bis 10 000 ppm, bevorzugt zwischen 10 und 6000 ppm, gelöstes Wismut enthalten, sind am meisten bevorzugt. Dazu wird Wismut bevorzugt in Form eines Salzes einer Mono- oder Polycarbonsäure eingesetzt. Beispiele für geeignete organische Carbonsäuren, von denen sich einsetzbare Wismutsalze ableiten, sind aromatische, araliphatische und aliphatische Mono- oder Dicarbonsäuren. Bevorzugt sind die Wismutsalze von organischen Monocarbonsäuren, insbesondere mit mehr als zwei C-Atomen, wie beispielsweise Wismutbenzoat, -propionat, -octoat, -neodecanoat. Besonders bevorzugt werden die Wismutsalze von Hydroxycarbonsäuren. Beispiele sind Wismutsalicylat, -4-hydroxybenzoat, -lactat, -dimethylolpropionat.

Erfindungsgemäß kann das Substrat nach dem Phosphatieren und Nachbehandeln beispielsweise getrocknet und der nachfolgenden Elektrotauchlackierung zugeführt werden.

Als Elektrotauchlacke können beim erfindungsgemäßen Verfahren an sich bekannte, an der Anode abscheidbare Elektrotauchlacke oder bevorzugt kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke verwendet werden, denen organische Wismutverbindungen zugesetzt werden. Sie unterliegen keiner Beschränkung. Sie können die üblichen Additive und Katalysatoren enthalten. Eine bevorzugte Ausführungsform ist jedoch frei von Zinn-, Chrom- und/oder Bleiverbindungen. Es sollen umwelt- oder gesundheitsgefährdende Metallverbindungen vermieden werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Elektrotauchlacke sind wässrige Überzugsmittel mit einem Festkörper von beispielsweise 10–20 Gew.-%. Dieser besteht aus üblichen Bindemitteln, die ionische oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen tragen, sowie gegebenenfalls Pigmente und/oder Füllstoffen und weiteren Additiven. Die ionischen Gruppen können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z. B. –COOH-Gruppen oder kationische oder in kationische Gruppe überführbare basische Gruppen, z. B. Amino-, Ammonium-, z. B. quartäre Ammonium-, Phosphonium- und/oder Sulfonium-Gruppen sein. Bevorzugt sind Bindemittel mit basischen Gruppen. Besonders bevorzugt sind stickstoffhaltige basische Gruppen, wie Aminogruppen. Diese Gruppen können quaternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z. B. einer organischen Monocarbonäure, wie z. B. Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, wie dem Fachmann geläufig, in ionische Gruppen überführt.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare anionische Gruppen enthaltende anodisch abscheidbare Elektrotauchlack-Bindemittel und Lacke (ATL) sind in der DE-A-28 24 418 beschrieben. Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyestern, Epoxidharzestern, Poly(meth)acrylaten, Maleinatölen oder Polybutadienöl mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von beispielsweise 300–10 000 und einer Säurezahl von 35–300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen –COOH, –SO₃H und/oder –PO₃H₂-Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Lacke können auch übliche Vernetzer enthalten, z. B. Triazinharze, Vernetzer, die umesterungs- und/oder umamidierungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

Bevorzugt sind jedoch kathodische Elektrotauchlacke (KTL) auf Basis kationischer bzw. basischer Bindemittel. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z. B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10 000. Beispiele für solche Basisharze sind Aminoacrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlenstoff-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umestellungsfähige und/oder umamidierungsfähige Gruppen enthalten.

Beispiele für in kathodischen Tauchlack (KTL)-Bädern eingesetzte Basisharze und Vernetzer, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind in der EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 209 857, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-0 333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US 3 922 253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE 33 24 211, EP-A-0 414 199, EP-A-0 476 514 beschrieben. Diese Harze können allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren hat sich der Einsatz von KTL-Bädern gemäß EP-A-0 414 199 und solcher auf Basis von Bindemitteln gemäß EP-A-0 234 395 besonders bewährt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird Wismut in Form eines organischen Wismutkomplexes oder als Salz einer organischen gegebenenfalls polymeren Mono- oder Polycarbonsäure eingesetzt. Als Beispiel für einen chelatbildenden Liganden sei Acetylaceton genannt. Es sind jedoch auch andere organische Komplexbildner mit einer oder mehreren komplexbildenden Gruppen möglich. Beispiele für geeignete organische Carbonsäuren, von denen sich im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Wismutsalze ableiten, sind aromatische, aliphatische und aliphatische Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren. Bevorzugt sind die Wismutsalze von organischen Monocarbonsäuren, insbesondere mit mehr als zwei C-Atomen, wie beispielsweise Wismutbenzoat, -propionat, -octoat, -neodecanoat. Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren die Wismutsalze von Hydroxycarbonsäuren. Beispiele sind Wismutsalicylat, Wismut-4-hydroxybenzoat, Wismutlactat, Wismutdimethylolpropionat. Insbesondere sind die Wismutsalze von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren und deren polymeren Umsetzungsprodukten geeignet. Organische Wismutsalze können besonders bevorzugt in kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke eingearbeitet werden.

Der Mengenanteil der organischen Wismutverbindung im erfindungsgemäß eingesetzten Elektrotauchlack beträgt bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3,0 Gew.-%, berechnet als Wismut und bezogen auf den Bindemittelfestkörper des Elektrotauchlackbades. Die organische Wismutverbindung kann in dem im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Elektrotauchlack in der wässrigen oder in der dispersen Phase gelöst, feinverteilt, z. B. in kolloidaler Form, oder als vermahneltes Pulver vorliegen. Bevorzugt besitzt sie eine zumindest anteilige Wasserlöslichkeit.

Verfahrenstechnisch ist der Prozeß der Elektrotauchlackierung im allgemeinen mit einem Ultrafiltrationsprozeß gekoppelt. Dabei gehen wasserlösliche Bestandteile aus dem Elektrotauchlack durch eine Membran in das Ultrafiltrat über. Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter Verwendung membrangängiger organischer Wismutverbindungen durchgeführt werden. Bevorzugt werden die organischen Wismutverbindungen jedoch unter den vorstehend beschriebenen Wismutverbindungen so ausgewählt, daß bei den in dem Elektrotauchlackbad herrschenden pH-Werten nur eine geringe Membrangängigkeit vorliegt, d. h. das Ultrafiltrat ist beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt im wesentlichen frei von Wismutverbindungen. Eine Verminderung des Wismutgehaltes im Elektrotauchlackbad kann auf diesem Wege vermieden werden.

Die Einarbeitung der vorstehend beschriebenen organischen Wismutverbindungen in den Elektrotauchlack kann auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise kann die organische Wismutverbindung vor Zugabe wesentlicher Mengen von Wasser als Verdünnungsmittel der neutralisierten Bindemittellösung bei erhöhter Temperatur zugegeben und anschließend unter Röhren homogenisiert werden. Im Falle von durch Säuren neutralisierten Bindemitteln kann die organische Wismutverbindung, bevorzugt das organische Wismutsalz, beispielsweise bei 60 bis 80°C portionsweise zugegeben und anschließend unter Röhren, z. B. bei 60 bis 100°C, vorzugsweise bei 60 bis 70°C, mehrere Stunden, vorzugsweise 4 bis 8 Stunden homogenisiert werden. Bei Verwendung von Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Milchsäure oder Dimethylolpropionsäure, als Neutralisationsmittel für die Bindemittel kann alternativ auch mit den entsprechenden Mengen an Wismutoxid oder -hydroxid gearbeitet werden, wobei das entsprechende Wismutsalz in situ gebildet wird. Dabei wird vorteilhaft die Säremenge gegenüber dem erstgenannten Verfahren um den zur Salzbildung notwendigen Anteil angepaßt.

Weiterhin ist die Einarbeitung der organischen Wismutverbindungen in den Elektrotauchlack z. B. auch als Bestandteil von üblichen Pigmentpasten möglich. Ebenso können die organischen Wismutverbindungen, wenn sie wasserlöslich sind bzw. in einem Lösungsvermittler gelöst vorliegen, der Bindemitteldispersion oder dem Elektrotauchlack nachträglich zugesetzt werden. Es ist jedoch darauf zu achten, daß eine gleichmäßige Verteilung im Elektrotauchlackbad vorliegt.

Zusätzlich zu den Basisharzen und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer sowie dem erfundungswesentlichen Anteil an organischen Wismutverbindungen kann das Elektrotauchlack (ETL)-Überzugsmitte Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente kommen die üblichen anorganischen und/oder organischen Pigmente in Frage. Beispiele sind Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Kaolin, Talcum oder Siliciumdioxid. Es ist auch möglich, übliche Korrosionsschutzpigmente zu verwenden. Beispiele dafür sind Zinkphosphat, Bleisilikat oder organische Korrosionsinhibitoren. Die Art und Menge der Pigmente richtet sich nach dem Verwendungszweck der Überzugsmitte. Sollen klare Überzüge erhalten werden, so werden keine oder nur transparente Pigmente, wie z. B. mikronisiertes Titandioxid oder Siliciumdioxid eingesetzt. Sollen deckende Überzüge appliziert werden, so sind bevorzugt fargebende Pigmente im Elektrotauchlackbad enthalten.

Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z. B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Solche Harze sind dem Fachmann geläufig. Beispiele für in KTL-Bädern verwendbare Pastenharze sind in der EP-A-0 183 025 und in der EP-A-0 469 497 beschrieben.

Als Additive sind die üblichen Additive für ETL-Überzugsmitte möglich. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katälysatoren, Antischäummittel sowie übliche in Überzugsmitteln verwendete Lösemittel.

Beim erfundungsgemäßen Verfahren wird das metallische Substrat gereinigt und danach einer bevorzugtnickelfreien und besonders bevorzugt nickel- und kupferfreien Phosphatierungsvorbehandlung unterzogen. Die sich anschließende Nachbehandlung vermeidet bevorzugt die Verwendung von Materialien, die Verbindungen des sechswertigen Chroms enthalten. Derartige phosphatierte und nachbehandelte Bleche für Versuchszwecke sind handelsüblich und werden z. B. von der Firma Chemetall vertrieben.

Das phosphatierte und nachbehandelte Substrat kann danach getrocknet werden, oder es wird direkt der Elektrotauchlackierung unterzogen. Nach der Beschichtung mit dem wismuthaltigen Elektrotauchlack wird der Überzug durch Einbrennen vernetzt. Bei Verwendung der erfundungsgemäß aufgebrachten Lackierung als Grundierung, können Folgeschichten aufgebracht werden.

Man erhält nach dem erfundungsgemäßen Verfahren eine Lackschicht mit ausgezeichneter Haftung zum Untergrund und hervorragendem Korrosionsschutz. Das erfundungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil den Einsatz toxischer Metallverbindungen zu vermeiden. Bei bisherigen Verfahren war es üblich und notwendig zur Erzielung maximaler Korrosionsschutzeigenschaften die Phosphatierung in Anwesenheit von Nickelverbindungen durchzuführen und die Nachbehandlung möglichst in Anwesenheit von Chrom(VI)-Verbindungen durchzuführen. Durch die erfundungsgemäße Verfahrensweise läßt sich der Einsatz von Nickelverbindungen im Phosphatierungsmittel vermeiden, wobei die Nachbehandlung in Anwesenheit von Chrom(VI) oder aber bevorzugt auch in Abwesenheit von Chrom(VI) durchgeführt werden kann. Andererseits ist es auch möglich erfundungsgemäß nur den Chrom(VI)-Gehalt zu reduzieren, wobei beispielsweise die Phosphatierung in Anwesenheit von Nickelverbindungen, die Nachbehandlung aber in Abwesenheit von Chrom(VI)-Verbindungen durchgeführt wird. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit daß erfundungsgemäß sowohl Phosphatierungsmittel, Nachbehandlungsmittel als auch Elektrotauchlack frei von umweltgefährdenden Metallverbindungen, wie Chrom(VI)-, Blei-, Nickel- oder Kupferverbindungen sind.

Beispiel 1

(Herstellung von organischen Wismutsalzen)

Deionisiertes Wasser und Säure werden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Unter Röhren wird handelsübliches Wismutoxid (Bi_2O_3) portionsweise zugegeben. Nach weiteren 6 Stunden Röhren bei 70°C wird der Ansatz auf ca. 20°C gekühlt und 12 Stunden ohne Röhren belassen. Schließlich wird der Niederschlag abfiltriert, mit wenig Wasser und Ethanol gewaschen und bei einer Temperatur von 40–60°C getrocknet.

Folgende Salze werden unter Verwendung der angegebenen Mengenanteile hergestellt:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

65

Wismutlactat:

466 Teile (1 Mol) Wismutoxid +
 901 Teile (7 Mol) Milchsäure 70% in Wasser
 466 Teile (1 Mol) Wismutoxid +
 938 Teile (7 Mol) Dimethylopropionsäure +
 2154 Teile Wasser

5

Wismutdimethylopropionat:

Beispiel 2

(Herstellung eines wismuthaltigen Elektrotauchlacks)

10

15

20.

25

30

35

40

45

a) 570 g eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (Epoxidäquivalent 190) und 317 g Methoxypropanol werden auf 60°C erwärmt, innerhalb von 2 Stunden mit einer Mischung aus 116 g Ethylhexylamin und 163 g eines polymeren Amins (siehe unten) versetzt und bis zu einem MEQ-Wert von 2,06 reagiert. Anschließend werden 1330 g einer 75%igen Lösung eines Bisphenol A-Epoxidharzes (Epoxidäquivalent 475) in Methoxypropanol zugegeben. In der Folge wird bei 60°C innerhalb einer Stunde eine Lösung von 189 g Diethanolamin in 176 g Methoxypropanol zugegeben und die Reaktion bis zu einem MEQ-Wert von 1,57 geführt. Nach weiterer Zugabe einer Lösung von 78 g Diethylaminopropylamin in 54 g Methoxypropanol innerhalb einer Stunde wird bei 60°C bis zu einem MEQ-Wert von 1,46 reagiert. Die Temperatur wird auf 90°C und anschließend innerhalb einer weiteren Stunde auf 120°C gesteigert. Bei Erreichen einer Viskosität (GARDNER-HOLD; 6 g Harz + 4 g Methoxypropanol) von I-J wird mit Methoxypropanol auf einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-% verdünnt. Das Produkt hat eine Aminzahl von 117 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von 323 mg KOH/g, jeweils auf den Feststoff bezogen.

Das polymere Amin wird durch Umsetzung von 1 Mol Diethylentriamin mit 3,1 Mol 2-Ethylhexylglycidylether und 0,5 Mol eines Bisphenol A-Epoxidharzes (Epoxidäquivalent 190) in 80%iger Methoxypropanol-Lösung hergestellt. Das Produkt weist eine Viskosität (DIN 53 211/20°C; 100 g Harz + 30 g Methoxypropanol) von 60 bis 80 Sekunden auf.

b) 134 g Trimethylopropan werden mit 160 g Malonsäurediethylester versetzt und bis zum Destillationsbeginn (ca. 140–150°C) erhitzt. Bei steigender Temperatur (bis 180°C) werden 46 g Ethanol abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wird mit 128 g Diethylenglykoldimethylether verdünnt und auf 60°C gekühlt. Anschließend werden 264 g eines Reaktionsproduktes aus 1 Mol Toluylendiisocyanat und 1 Mol Ethylenglykolmonoethylether innerhalb von 4 Stunden zugegeben und bei 60°C auf einen NCO-Gehalt unter 0,02 Milläquivalent pro g Probe reagiert.

Das erhaltene Produkt hat einen Feststoffgehalt von 80 ± 2 Gew.-% (30 Minuten, 120°C), eine Viskosität nach GARDNER-HOLD (10 g Produkt + 2 g Diethylenglykoldimethylether) von K und einen Brechungsindex n 20/d von 1,4960.

c) Die unter a) und b) erhaltenen Produkte werden im Verhältnis 70 : 30 (bezogen auf Feststoffgehalt) gemischt. Anschließend wird Milchsäure zugegeben, wobei deren zur Erreichung einwandfreier Wasserlöslichkeit erforderliche Menge in Vorversuchen ermittelt wurde. Es wird auf 70°C erhitzt und innerhalb von zwei Stunden Wismutdimethylopropionat unter Röhren portionsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß 1,5 Gew.-% Wismut, bezogen auf Feststoffgehalt, im Ansatz vorhanden sind. Anschließend wird noch 6 Stunden bei 60–70°C gerührt und zuletzt mit Methoxypropanol auf einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-% verdünnt.

d) Entsprechend der Formulierung 100 Teile Bindemittel, 39,5 Teile Titandioxid und 0,5 Teile Ruß wird ein kathodisch abscheidbarer Elektrotauchlack mit 18 Gew.-% Feststoffgehalt in üblicher Weise hergestellt.

Beispiel 3

(Herstellung von KTL-Dispersionen)

50

a) 832 Teile des Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epicote 828) werden mit 830 Teilen eines handelsüblichen Polycaprolactonpolyols (Handelsprodukt CAPA 205) und 712 Teilen Diglykoldimethylether gemischt und bei 70 bis 140°C mit ungefähr 0,3% BF₃-Etherat zur Reaktion gebracht bis eine Epoxidzahl von 0 erreicht wird. Zu diesem Produkt (Festkörper 70%, 2 Äquivalente Carbonat) werden bei 40 bis 80°C in Gegenwart von 0,3% Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 174 Teilen Toluylendiisocyanat (2 Äquivalente NCO) mit 137 Teilen 2-Ethylhexanol unter Zugabe von 0,3% Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B) mit einem NCO-Gehalt von ca. 12,8% gegeben. Es wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 umgesetzt und dann mit Diglykoldimethylether auf ca. 70% Festkörper eingestellt.

b) Zu 1759 Teilen eines Biscarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (Handelsprodukt Epicote 1001®) werden bei 60 bis 80°C 618 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 348 Teilen Toluylendiisocyanat (80% 2,4-Isomeres; 20% 2,6-Isomeres) mit 274 Teilen 2-Ethylhexanol als Katalysator mit einem Rest-NCO-Gehalt von 12,8% langsam zugegeben unter Katalyse von 0,3% eines nichtionischen Emulgators (Triton B®). Die Reaktion wird bis zu einem NCO-Wert von ca. 0 fortgesetzt. Das Produkt hat einen Feststoffgehalt von 70%. Zu 860 Teilen Bishexamethylentriamin in 2315 Teilen Methoxypropanol gelöst werden bei einer Temperatur von 20 bis 40°C 622 Teile des Umsetzungsproduktes aus 137 Teilen 2-Ethylhexanol mit 174 Teilen Toluylendiisocyanat unter Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3%) zugegeben (NCO-Gehalt ca. 12,8%) und bis zu einem NCO-Gehalt von ungefähr 0 umgesetzt. Dann werden 4737 Teile des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Teile des Reaktionsproduktes a) (jeweils 70% in Diglykol-

dimethylether) zugegeben und bei 60 bis 90°C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg KOH/g wird die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wird im Vakuum auf einen Festkörper von ca. 85% abdestilliert.

c1) Es wird mit 30 mmol Ameisensäure/100 g Harz neutralisiert. Danach wird auf 70°C erhitzt und innerhalb von zwei Stunden Wismutacetat unter Rühren portionsweise in einer solchen Menge zugegeben, daß 5 1,5 Gew.-% Wismut, bezogen auf Feststoffgehalt im Ansatz vorhanden sind. Anschließend wird noch 6 Stunden bei 60 bis 70°C geführt. Nach Abkühlen wird mit deionisiertem Wasser in eine Dispersion mit einem Festkörper von 40 Gew.-% überführt.

c2) c1) wird wiederholt mit dem Unterschied, daß nach Zugabe der Ameisensäure kein Erhitzen und keine 10 Zugabe von Wismutsalz erfolgt.

Herstellung von Pigmentpasten

Beispiel 4

Zu 223 Teilen des Pastenharzes nach EP-A-0 469 497 A1 Beispiel 1 (55%) werden unter einem schnellaufenden Rührwerk 15 Teile Essigsäure (50%), 30 Teile eines handelüblichen Netzmittels (50%) und 374 Teile deionisiertes Wasser gegeben.

Dazu werden 5 Teile Ruß, 5 Teile pyrogene Kieselsäure, 25 Teile Dibutylzinnoxidpulver, 38 Teile Bleisilikat und 560 Teile Titandioxid gegeben. Mit deionisiertem Wasser wird auf ca. 50% Festkörper eingestellt und auf 20 einer Perlmühle vermahlen. Es entsteht eine stabile Pigmentpaste.

Beispiel 5

Beispiel 4 wird wiederholt ohne Zusatz von Bleisilikat.

Beispiel 6

Beispiel 5 wird wiederholt ohne Zusatz von Dibutylzinnoxid.

Beispiel 7

(Herstellung eines wismuthaltigen KTL)

Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 c1) werden 4,5 Teile Ameisensäure (50%) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 6 zugesetzt.

Beispiel 8

(Herstellung eines blei- und zinnhaltigen KTL)

Zu 815,5 Teilen der Dispersion aus Beispiel 3 c2) werden 4,5 Teile Ameisensäure (50%) und 1760 Teile deionisiertes Wasser gegeben. Unter gutem Rühren werden 420 Teile Pigmentpaste nach Beispiel 4 zugesetzt.

Beispiel 9

(Herstellung eines zinnhaltigen KTL)

Beispiel 8 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß 420 Teile der Pigmentpaste aus Beispiel 5 eingesetzt werden.

Beispiel 10

(Herstellung eines blei- und zinnhaltigen KTL)

Gemäß EP-A-0 414 199 A2, Tabelle 3, Bindemittelkombination 2 wird ein pigmentierter Kataphoreselack mit einem Festkörpergehalt von 18 Gew.-% hergestellt.

Beispiel 11

(Herstellung eines zinnhaltigen KTL)

Beispiel 10 wird wiederholt ohne Zusatz von basischem Bleisilikat. Dabei enthält der Kataphoreselack 0,5 Teile Ruß, 35,5 Teile Titandioxid, 5 Teile Hexylglykol, jeweils bezogen auf Festharz.

Beispiel 12

(Herstellung eines wismuthaltigen KTL)

Beispiel 11 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß vor Zusatz der Pigmente und Verdünnen mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörper von 18 Gew.-% auf 70°C erhitzt wird und innerhalb von zwei Stunden Wismutlactat unter Röhren portionsweise in einer solchen Menge zugegeben wird, daß 1,5 Gew.-% Wismut, bezogen auf Feststoffgehalt, im Ansatz vorhanden sind.

- 5 Die Lacke aus Beispiel 2 und 7 bis 12 werden durch kathodische Abscheidung auf einseitig elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (ST 1405) mit jeweils unterschiedlicher Vorbehandlung (zu Versuchszwecken von der Firma Chemetall vertriebene sogenannte "Bonder"-Bleche, vgl. nachstehende Auflistung) in 20 µm Trockenbeschichtdicke appliziert und 10 min bei 175°C (Objekttemperatur) eingebrannt. Nach halbseitigem Abkleben der nicht-verzinkten Seite wird ein handelsüblicher Füller in 35 µm Trockenbeschichtdicke beidseitig aufgespritzt und 10 15 min bei 165°C (Objekttemperatur) eingebrannt. Danach wird beidseitig ein für die Automobilserienlackierung geeigneter Einschichtdecklack durch Spritzen in 40 µm Trockenbeschichtdicke aufgetragen und 30 min. bei 130°C (Objekttemperatur) eingebrannt. Danach wird die Abklebung entfernt.

Auflistung der unterschiedlichen Vorbehandlungen

- 15 A Bonder® 26/60/OC (Nickelhaltige Trikationspritzphosphatierung, chromsäurepassiviert),
 B Bonder® 26/D6800/OC (Nickelhaltige Trikationspritzphosphatierung, passiviert mit Zirkonfluorid),
 C Bonder® 2640/60/OC (Nickelfreie Trikationtauchphosphatierung, chromsäurepassiviert),
 D Bonder® 2640/D6800/OC (Nickelfreie Trikationtauchphosphatierung, passiviert mit Zirkonfluorid).

Durchgeführte Prüfungen

- 20 1. Prüfung des Korrosionsschutzes nach VDA-Richtlinie 621-415 auf der nicht-verzinkten Seite, Prüfdauer 10 Zyhlen. Angabe der Unterwanderung nach DIN 53 167 in mm (vgl. Tabelle 1).
 25 2. Prüfung der Haftung am Serienaufbau auf der verzinkten Seite nach DIN 53 151 vor und nach Belastung mit 240 Stunden Konstantklima nach DIN 50 017 (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 1

Korrosionsschutzprüfung, Angaben in mm

	A	B	C	D
Lackbeispiel				
2	1,3	1,3	1,3	1,3
7	1,2	1,2	1,2	1,2
8	1,3	1,3	1,3	1,5
9	1,2	1,3	1,2	1,8
10	1,1	1,1	1,1	1,4
11	1,4	1,4	1,4	1,7
12	1,1	1,3	1,2	1,2

Tabelle 2

Prüfung der Haftung durch Gitterschnitt vor (v) und nach (n) Belastung im Konstantklima

	A v	A n	B v	B n	C v	C n	D v	D n
Lackb								
2	1	1	1	1	1	1	1	1
7	1	1	1	1	1	1	1	1
8	1	1	1	1	1	1	1	2
9	1	1	1	1	1	1	1	2
10	1	1	1	1	1	1	1	2
11	1	1	1	1	1	1	1	2
12	1	1	1	1	1	1	1	1

Ein Vergleich der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführten Beispiele 2, 7 und 12 (jeweils die Versuche B, C und D) zeigt, daß mit der erfindungsgemäßen Arbeitsweise, die eine nickelfreie Phosphatierung und/oder eine Chrom-VI-freie Passivierung und Verwendung von Wismut enthaltenden Elektrotauchlacken einbezieht, die gleichen guten Ergebnisse erhalten werden, wie sie bisher mit Nickel und Chrom(VI) enthaltenen Materialien erzielt wurden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Lackierung von metallischen Substraten durch Phosphatierungsbehandlung und elektrophoretische Tauchlackierung, dadurch gekennzeichnet,

- daß man das metallische Substrat einer Phosphatierungs-Vorbehandlung und anschließend einer Passivierungs-Nachbehandlung unterzieht, wobei man die Phosphatierung mit einer Phosphatierungslösung, die frei von Nickel ist und/oder wobei man die Passivierung in Abwesenheit von sechswertigem Chrom durchführt, und

- daß man eine elektrophoretische Tauchlackierung des so behandelten Metallsubstrats durchführt, wobei man einen Elektrotauchlack verwendet, der Wismut in Form eines organischen Wismutkomplexes und/oder eines Wismutsalzes einer organischen Carbonsäure enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Phosphatierungslösung arbeitet, die frei von Nickel ist und die Passivierung in Abwesenheit von sechswertigem Chrom durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphatierung mit einer Zink-, Mangan- und/oder Eisen-haltigen Phosphatierungslösung durchführt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Passivierung mit einer wäßrigen Lösung durchführt, die 5 bis 10 000 ppm gelöstes Titan, Vanadin, Molybdän, Silber, Zinn, Antimon und/oder eines oder mehrerer der Elemente der Ordnungszahlen 57 bis 83 in Form anorganischer und/oder organischer Verbindungen enthält.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Elektrotauchlack verwendet, der den Wismutkomplex und/oder das Wismutsalz in einem Mengenanteil von 0,1—5 Gew.-%, berechnet als Wismut und bezogen auf den Bindemittelfestkörper im Elektrotauchlack enthält.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Elektrotauchlack gearbeitet wird, der ein oder mehrere Wismutsalze organischer Monocarbonsäuren, Polycarbonsäuren und/oder Hydroxycarbonsäuren enthält.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrophoretische Tauchlackierung mit einem kathodischen Elektrotauchlack auf der Basis von selbstvernetzenden oder fremdvernetzenden Bindemitteln mit primären, sekundären und/oder tertiären Aminogruppen, entsprechend einer Aminzahl von 20 bis 250 mg KOH/g und einem Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) von 300 bis 10 000, deren Aminogruppen zumindest teilweise quarternisiert und/oder neutralisiert vorliegen,

durchführt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Lackierung von Kraftfahrzeugkarosserien und deren Teilen verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Grundierung von Kraftfahrzeugkarosserien und deren Teilen innerhalb einer Mehrschichtlackierung verwendet wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Lackierung von Metallsubstraten verwendet wird, die aus verschiedenen Metallen zusammengesetzt sind.

11. Metallsubstrate in der Form von metallischen Werkstücken, die nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 10 behandelt wurden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

